

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年   4 月 2 5 日  
Date of Application:

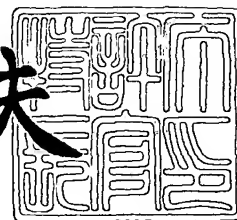
出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 1 2 2 3 1 4  
Application Number:  
[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 3 - 1 2 2 3 1 4 ]

出      願      人            株式会社神戸製鋼所  
Applicant(s):

2 0 0 3 年   7 月 1 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 15PK5495

【提出日】 平成15年 4月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C03C 17/06  
E06B 5/18

【発明の名称】 電磁波シールド用 A g 合金膜、電磁波シールド用 A g 合金膜形成体および電磁波シールド用 A g 合金膜の形成用の A g 合金スパッタリングターゲット

【請求項の数】 15

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市西区高塚台 1 丁目 5 番 5 号 株式会社神戸製鋼所 神戸総合技術研究所内

【氏名】 中井 淳一

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市西区高塚台 1 丁目 5 番 5 号 株式会社神戸製鋼所 神戸総合技術研究所内

【氏名】 佐藤 俊樹

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市西区高塚台 1 丁目 5 番 5 号 株式会社神戸製鋼所 神戸総合技術研究所内

【氏名】 田内 裕基

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市西区高塚台 1 丁目 5 番 5 号 株式会社神戸製鋼所 神戸総合技術研究所内

【氏名】 高木 勝寿

【特許出願人】

【識別番号】 000001199

【氏名又は名称】 株式会社 神戸製鋼所

**【代理人】****【識別番号】** 100089196**【弁理士】****【氏名又は名称】** 梶 良之**【選任した代理人】****【識別番号】** 100104226**【弁理士】****【氏名又は名称】** 須原 誠**【先の出願に基づく優先権主張】****【出願番号】** 特願2002-233283**【出願日】** 平成14年 8月 9日**【先の出願に基づく優先権主張】****【出願番号】** 特願2003- 4586**【出願日】** 平成15年 1月10日**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 014731**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 0103969**【包括委任状番号】** 0000795**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電磁波シールド用Ag合金膜、電磁波シールド用Ag合金膜形成体  
および電磁波シールド用Ag合金膜の形成用のAg合金スパッタリングターゲット

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 Biおよび／またはSbを合計で0.01～10原子%含有することを特徴とする電磁波シールド用Ag合金膜。

【請求項 2】 前記Ag合金膜の表面および／または界面に、前記Ag合金膜の内部よりもBiおよび／またはSbの含有量が多い層を有することを特徴とする請求項 1 記載の電磁波シールド用Ag合金膜。

【請求項 3】 前記Biおよび／またはSbの含有量が多い層が、酸化Biおよび／または酸化Sbを含むことを特徴とする請求項 2 記載の電磁波シールド用Ag合金膜。

【請求項 4】 Cu、Au、Pd、Rh、Ru、Ir、Ptから選ばれる少なくとも 1 種類以上の元素を0.3 原子%以上含有する請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の電磁波シールド用Ag合金膜。

【請求項 5】 請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のAg合金膜が基体上に形成されている電磁波シールド用Ag合金膜形成体。

【請求項 6】 基体上に酸化物、窒化物、酸窒化物よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含む膜が下地層として形成され、この下地層の上に請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のAg合金膜が形成され、このAg合金膜の上に酸化物、窒化物、酸窒化物よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含む膜が保護層として形成されている電磁波シールド用Ag合金膜形成体。

【請求項 7】 前記下地層および保護層が酸化物または酸窒化物であることを特徴とする請求項 6 記載の電磁波シールド用Ag合金膜形成体。

【請求項 8】 前記酸化物が、ITO、酸化亜鉛、酸化錫、酸化インジウムであることを特徴とする請求項 7 記載の電磁波シールド用Ag合金膜形成体。

【請求項 9】 前記下地層および保護層の厚さが10 nm以上1000 nm以下であることを特徴とする請求項 6 ～ 8 のいずれかに記載の電磁波シールド用Ag合金膜形成体。

【請求項 1 0】 前記基体が透明基体である請求項 5 ～ 9 のいずれかに記載の電磁波シールド用 Ag 合金膜形成体。

【請求項 1 1】 前記最上層の上に更に透明体が積層されている請求項 1 0 記載の電磁波シールド用 Ag 合金膜形成体。

【請求項 1 2】 前記最上層の上にスペーサーを介して透明体が積層され、前記最上層と前記透明体との間に空間層が設けられている請求項 1 1 記載の電磁波シールド用 Ag 合金膜形成体。

【請求項 1 3】 前記 Ag 合金膜の厚さが 3 n m 以上 2 0 n m 以下であることを特徴とする請求項 5 ～ 1 2 のいずれかに記載の電磁波シールド用 Ag 合金膜形成体。

【請求項 1 4】 Bi : 0.2 ～ 23 原子%、Sb : 0.01 ～ 10 原子%の少なくともいずれか 1 種を含有すると共に、Bi 量及び Sb 量が下記式(1) を満足することを特徴とする電磁波シールド用 Ag 合金膜の形成用の Ag 合金スパッタリングターゲット。

$$0.01\text{at}\% \leq 0.000502x^3 + 0.00987x^2 + 0.0553x + \text{Sb量} \leq 10\text{at}\% \text{ ---式(1)}$$

但し、上記式(1)において、x は Ag 合金スパッタリングターゲット中の Bi 量 (at%)、Sb 量は Ag 合金スパッタリングターゲット中の Sb 量 (at%) である。at% は原子%のことである。

【請求項 1 5】 Cu、Au、Pd、Rh、Ru、Ir、Pt から選ばれる少なくとも 1 種類以上の元素を 0.3 原子%以上含有する請求項 1 4 記載の Ag 合金スパッタリングターゲット。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0 0 0 1】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、電磁波シールド用 Ag 合金膜、電磁波シールド用 Ag 合金膜形成体および電磁波シールド用 Ag 合金膜の形成用の Ag 合金スパッタリングターゲットに関する技術分野に属し、特には、耐 Ag 凝集性に優れた電磁波シールド用 Ag 合金膜、この Ag 合金膜を有する Ag 合金膜形成体、及び、この Ag 合金膜を形成するための Ag 合金スパッタリングターゲットに関する技術分野に属するものである。

##### 【0 0 0 2】

**【従来の技術】**

従来から、Ag膜は可視光透過率が高く、赤外線遮蔽性に優れていることから、各種用途に用いられている。例えば、自動車等の車両内やハウス等の室内における冷暖房効率を向上させるために、Agをスパッタリングなどによってガラスなどの透明基体に形成した赤外線遮蔽用Ag膜透明体が用いられている。また、Ag膜を高分子フィルムにコーティングした積層フィルムをガラスに張りつけたものが使用されている。更に、Ag膜は電波遮蔽性にも優れていることから、例えば電波によって誤作動を生じる電子機器類を外部の電波から保護したり、あるいは、電子機器類から生じる電波の放射を抑止するために、これら機器類を設置している実験室の窓ガラスに上記のようにAg膜を施したり、あるいは、これら機器類にAg膜やAg膜を施した基体が内装、外装されている。特に近年では、大型かつ薄型のディスプレイとして注目されているプラズマディスプレイ（PDP）から放出される赤外線や電波を遮蔽するためのフィルターにも用いられている。

**【0 0 0 3】**

しかしながら、Ag膜は耐摩耗性が低く、また、環境に対する耐久性が十分でないため、湿気などによって劣化してしまい、長期間使用することが難しかった。このため、Ag膜を厚くするという手段が採られているが、耐摩耗性、耐久性向上という観点からは十分な解決がなされておらず、耐用期間を延長することができるものの、結局は時間の経過と共にAg膜は劣化してしまうため、純Ag膜は実用性に欠けていた。なお、厚膜化することによって、電磁波シールド特性（赤外線遮蔽性、電波遮蔽性）は向上するものの、可視光透過率が減少してしまい、室内が暗くなるという問題を併発する。

**【0 0 0 4】**

そこで、可視光域での透過性を増大させ、しかもAg膜の耐摩耗性、耐候性を向上させる技術として、Ag膜を酸化錫、酸化亜鉛や酸化チタンなどの酸化物や窒化珪素などの窒化物からなる透明誘電体膜でコーティングする技術が提案されている。また、Ag膜とこれらの酸化物や窒化物との密着性を向上させるために、Ag膜と酸化物や窒化物の間にCrやNi-Cr 合金層を挿入する技術も提案されている。

**【0 0 0 5】**

この技術によれば、Ag膜の光反射率を低減できるので、Ag膜の反射光によるざらざら感を低減できると共に、上記純Ag膜に比べて耐用期間が長いという効果が得られる。しかしながら、Agは透明誘電体膜でコーティングされても、成膜後に大気中にさらされると、透明誘電体膜自体のピンホールや傷等の欠陥部を起点としてAgが凝集してAg膜が膜切れ（即ち、膜の連続性の消失）を起こし易く、膜切れが生じる（膜の連続性が失われる）と、Ag膜の導電性が失われて電磁波シールド特性が著しく低下するという問題を有していた。しかも、凝集によってガラスやフィルムなどAg膜を施した基体表面に無数の白点が生じるため、意匠性、商品性を低下させる原因となっていた。

#### 【0006】

このようなAg膜の凝集を改善する技術として、様々な技術が提案されている。例えば、特許文献1には、Agに5～20モル%のPd, Pt, Sn, Zn, In, Cr, Ti, Si, Zr, Nb, Taからなる群のうち少なくとも1つの元素を添加した金属薄膜をガラス板の表面上に形成した熱線遮蔽ガラスが提案されている。

#### 【0007】

また、特許文献2には、Agを主成分としてPdをAgに対して0.5～5原子%含有する金属層を、Zn, In, Snからなる群から選ばれる1種以上の金属酸化物を主成分とする透明誘電体層で挟むようにして基体上に積層する技術が開示されている。

#### 【0008】

更に、特許文献3には、AgにPb, Cu, Au, Ni, Zn, Cd, Mg, Alよりなる群から選ばれる1種以上の元素を3原子%添加した電磁波シールド基板が提案されており、また、特許文献4には、AgにPb, Cu, Au, Ni, Pd, Pt, Zn, Cd, Mg, Alを添加することによってAgの耐凝集性向上を図る技術が開示されている。

#### 【0009】

更には、本発明者らによって、AgへのSc、Yおよび希土類元素の添加により、Agの耐凝集性向上を図る技術を提示されている（特願平13-351572号）。

#### 【0010】

##### 【特許文献1】

特開平7-315874号公報

**【特許文献 2】**

特開平 8 - 2 9 3 3 7 9 号公報

**【特許文献 3】**

特開平 9 - 1 3 5 0 9 6 号公報

**【特許文献 4】**

特開平 1 1 - 2 3 1 1 2 2 号公報

**【0 0 1 1】****【発明が解決しようとする課題】**

これらの提案ないしは提示されている Ag 合金膜によっても、時間の経過と共に Ag の凝集が進行して Ag 合金膜が劣化していた。そのため、例えば、これらの Ag 合金膜がコーティングされている面を大気中に露出した状態で使用すると、Ag 合金膜を覆っている透明膜の欠陥部を中心に Ag の凝集が生じるため、結局は Ag 合金膜面を大気に曝さないようにするために合わせガラスや複層ガラスに加工して使用しなくてはならず、製造コストが高くなるという問題を有していた。また、合わせガラスや複層ガラスにする場合でも、Ag 成膜後直ちに合わせガラスや複層ガラスに加工しないと白点が発生してしまい、商品としての使用価値を失ってしまうという問題が生じていた。更に、合わせガラスや複層ガラスにした場合であっても、長期間使用していると Ag 合金膜が劣化してしまうため、十分な耐久性を有していなかった。

**【0 0 1 2】**

本発明は、このような事情に着目してなされたものであって、その目的は、Ag の凝集が生じ難く、ひいては優れた耐久性を有する電磁波シールド用 Ag 合金膜、電磁波シールド用 Ag 合金膜形成体、及び、このような電磁波シールド用 Ag 合金膜の形成用の Ag 合金スパッタリングターゲットを提供しようとするものである。

**【0 0 1 3】****【課題を解決するための手段】**

上記の目的を達成するために、本発明に係る電磁波シールド用 Ag 合金膜、電磁波シールド用 Ag 合金膜形成体、電磁波シールド用 Ag 合金膜の形成用の Ag 合金スパッタリングターゲットは、請求項 1 ～ 4 記載の電磁波シールド用 Ag 合金膜（第 1



発明～第 4 発明に係る電磁波シールド用Ag合金膜)、請求項 5 ～ 1 3 記載の電磁波シールド用Ag合金膜形成体(第 5 発明～第 1 3 発明に係る電磁波シールド用Ag合金膜形成体)、請求項 1 4 ～ 1 5 記載の電磁波シールド用Ag合金膜の形成用のAg合金スパッタリングターゲット(第 1 4 発明～第 1 5 発明に係る電磁波シールド用Ag合金膜の形成用のAg合金スパッタリングターゲット)としており、それは次のような構成としたものである。

【 0 0 1 4 】

即ち、請求項 1 記載の電磁波シールド用Ag合金膜は、Biおよび／またはSbを合計で0.01～10原子%含有することを特徴とする電磁波シールド用Ag合金膜である(第 1 発明)。

【 0 0 1 5 】

請求項 2 記載の電磁波シールド用Ag合金膜は、前記Ag合金膜の表面および／または界面に、前記Ag合金膜の内部よりもBiおよび／またはSbの含有量が多い層を有することを特徴とする請求項 1 記載の電磁波シールド用Ag合金膜である(第 2 発明)。請求項 3 記載の電磁波シールド用Ag合金膜は、前記Biおよび／またはSbの含有量が多い層が、酸化Biおよび／または酸化Sbを含むことを特徴とする請求項 2 記載の電磁波シールド用Ag合金膜である(第 3 発明)。

【 0 0 1 6 】

請求項 4 記載の電磁波シールド用Ag合金膜は、Cu、Au、Pd、Rh、Ru、Ir、Ptから選ばれる少なくとも 1 種類以上の元素を0.3 原子%以上含有する請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の電磁波シールド用Ag合金膜である(第 4 発明)。

【 0 0 1 7 】

請求項 5 記載の電磁波シールド用Ag合金膜形成体は、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のAg合金膜が基体上に形成されている電磁波シールド用Ag合金膜形成体である(第 5 発明)。

【 0 0 1 8 】

請求項 6 記載の電磁波シールド用Ag合金膜形成体は、基体上に酸化物、窒化物、酸窒化物よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含む膜が下地層として形成され、この下地層の上に請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のAg合金膜が形成され、

このAg合金膜の上に酸化物、窒化物、酸窒化物よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含む膜が保護層として形成されている電磁波シールド用Ag合金膜形成体である（第 6 発明）。

【 0 0 1 9 】

請求項 7 記載の電磁波シールド用Ag合金膜形成体は、前記下地層および保護層が酸化物または酸窒化物であることを特徴とする請求項 6 記載の電磁波シールド用Ag合金膜形成体である（第 7 発明）。請求項 8 記載の電磁波シールド用Ag合金膜形成体は、前記酸化物が、ITO、酸化亜鉛、酸化錫、酸化インジウムであることを特徴とする請求項 7 記載の電磁波シールド用Ag合金膜形成体である（第 8 発明）。

【 0 0 2 0 】

請求項 9 記載の電磁波シールド用Ag合金膜形成体は、前記下地層および保護層の厚さが 1 0 n m 以上 1 0 0 0 n m 以下であることを特徴とする請求項 6 ～ 8 のいずれかに記載の電磁波シールド用Ag合金膜形成体である（第 9 発明）。

【 0 0 2 1 】

請求項 1 0 記載の電磁波シールド用Ag合金膜形成体は、前記基体が透明基体である請求項 5 ～ 9 のいずれかに記載の電磁波シールド用Ag合金膜形成体である（第 1 0 発明）。請求項 1 1 記載の電磁波シールド用Ag合金膜形成体は、前記最上層の上に更に透明体が積層されている請求項 1 0 記載の電磁波シールド用Ag合金膜形成体である（第 1 1 発明）。請求項 1 2 記載の電磁波シールド用Ag合金膜形成体は、前記最上層の上にスペーサーを介して透明体が積層され、前記最上層と前記透明体との間に空間層が設けられている請求項 1 1 記載の電磁波シールド用Ag合金膜形成体である（第 1 2 発明）。

【 0 0 2 2 】

請求項 1 3 記載の電磁波シールド用Ag合金膜形成体は、前記Ag合金膜の厚さが 3 n m 以上 2 0 n m 以下であることを特徴とする請求項 5 ～ 1 2 のいずれかに記載の電磁波シールド用Ag合金膜形成体である（第 1 3 発明）。

【 0 0 2 3 】

請求項 1 4 記載の電磁波シールド用Ag合金膜の形成用のAg合金スパッタリング

ターゲットは、Bi：0.2 ～23原子%、Sb：0.01～10原子%の少なくともいずれか1種を含有すると共に、Bi量及びSb量が下記式(1) を満足することを特徴とする電磁波シールド用Ag合金膜の形成用のAg合金スパッタリングターゲットである（第14発明）。但し、下記式(1) において、xはAg合金スパッタリングターゲット中のBi量（at%）、Sb量はAg合金スパッタリングターゲット中のSb量（at%）である。at%は原子%のことである。

$$0.01\text{at}\% \leq 0.000502 x^3 + 0.00987 x^2 + 0.0553 x + \text{Sb量} \leq 10\text{at}\% \text{ ---式(1)}$$

#### 【0024】

請求項15記載の電磁波シールド用Ag合金膜の形成用のAg合金スパッタリングターゲットは、Cu、Au、Pd、Rh、Ru、Ir、Ptから選ばれる少なくとも1種類以上の元素を0.3 原子%以上含有する請求項14記載のAg合金スパッタリングターゲットである（第15発明）。

#### 【0025】

##### 【発明の実施の形態】

本発明は例えば次のようにして実施する。

Bi：0.2 ～23原子%、Sb：0.01～10原子%（以下、at%ともいう）の少なくともいずれか1種を含有すると共に、Bi量及びSb量が下記式(1) を満足するAg合金よりなるスパッタリングターゲット（本発明に係る電磁波シールド用Ag合金膜の形成用のAg合金スパッタリングターゲット）を製作する。このスパッタリングターゲットを用い、スパッタリング法によって透明ガラス等よりなる基体上にBiおよび／またはSbを合計で0.01～10原子%含有するAg合金膜（本発明に係る電磁波シールド用Ag合金膜）を成膜する。これにより、本発明に係る電磁波シールド用Ag合金膜形成体が得られる。

#### 【0026】

$$0.01\text{at}\% \leq 0.000502 x^3 + 0.00987 x^2 + 0.0553 x + \text{Sb量} \leq 10\text{at}\% \text{ ---式(1)}$$

但し、上記式(1) において、xはスパッタリングターゲット（Ag合金）中のBi量（at%）、Sb量はスパッタリングターゲット（Ag合金）中のSb量（at%）である。at%は原子%と意味が同じである。

#### 【0027】

このような形態で本発明が実施される。

#### 【 0 0 2 8 】

本発明者らは、前述の本発明の目的を達成すべく、Agに種々の元素を添加して作製したAg基合金スパッタリングターゲットを用い、スパッタリング法により種々の成分組成からなるAg合金薄膜を基体上に形成し、電磁波シールド用Ag合金膜としての特性を評価した。その結果、Biおよび／またはSbを含有させたAg合金膜とすることにより、Agのマイグレーションが抑制され、凝集が生じにくくなることを見出し、本発明を完成するに至った。以下、この詳細について説明する。

#### 【 0 0 2 9 】

本発明者らによって先に発明された「Sc、Yおよび希土類元素の1種以上の元素を含有するAg基合金よりなるAg合金膜（特願平13-351572 号）」は、純Ag膜やPd、Pt、Sn、Zn、In、Cr、Ti、Si、Zr、Nb、Taの1種以上の元素を含有するAg基合金よりなるAg合金膜と比べて、優れた耐Ag凝集性を有するため、耐久性（長期間使用してもAg合金膜が劣化しない）および耐候性（高温、高湿環境に対する耐Ag凝集性）に優れた特性を示す。

#### 【 0 0 3 0 】

これに対して、本発明に係るAg合金膜（Biおよび／またはSbを合計で0.01～10原子%含有するAg合金よりなる電磁波シールド用Ag合金膜）は、Agの凝集抑制効果がさらに優れており、より微量の添加で十分な効果を発揮するとともに、電気抵抗をより一層低減することが可能であることを見いだした。

#### 【 0 0 3 1 】

更に、前述の「Sc、Yおよび希土類元素の1種以上の元素を含有するAg基合金よりなるAg合金膜（特願平13-351572 号）」は、大気中の酸素や水分に対する耐久性が優れているものの、塩水などのハロゲン元素を含む雰囲気では、十分な耐性を得ることが出来ないのに対し、本発明に係るAg合金膜は塩水に対しても十分な耐性を示すことを見いだした。

#### 【 0 0 3 2 】

本発明に係るAg合金膜では、添加元素（Biおよび／またはSb）の添加量を適切に制御することにより、電磁波の波長に応じた特性（即ち、赤外線遮蔽性、電波

遮蔽性)を発揮し得るAg合金膜を得ることができる。なお、本発明において、赤外線遮蔽用という場合、波長( $\lambda$ )が $8 \times 10^{-7}$ m以上の長波長に対する遮蔽性を意味する。また、電波遮蔽用という場合の波長( $\lambda$ )は、 $10^{-3}$ m以上の長波長に対する遮蔽性を意味する。

#### 【0 0 3 3】

これら添加元素(Bi及び／又はSb)の添加量(含有量)については、合計量で0.01~10at% (原子%)とする必要がある。

#### 【0 0 3 4】

Bi及び／又はSbを合計で0.01原子%以上添加すれば、Agの表面拡散に起因する結晶粒の成長を効果的に抑制できる。特に、Bi及び／又はSbを合計で0.05原子%以上含有させたAg合金膜は、純Ag膜に比べて化学的安定性(特に耐候性)に優れているので、高温高湿環境下に曝されてもAg合金膜の凝集抑止効果が高く、電磁波シールド性も極めて優れている。

#### 【0 0 3 5】

特に、基板が酸素を含む化合物の場合は、Bi及び／またはSbは酸素との親和性が高いため、基板界面に拡散濃縮して密着性が向上する。これにより、Agの凝集がさらに低減される。さらに、Ag合金膜表面が酸素の存在する雰囲気さらされると、Ag合金膜中のBi及び／又はSbがAg合金膜の表面に拡散して濃縮し、酸化物層(Bi及び／又はSbの酸化物層)を形成する。この酸化物層が環境との接触を遮断するため、さらにAgの凝集抑止効果が高まる。

#### 【0 0 3 6】

図1~2に、ガラス基板上に形成した厚さ：約20nmのAg-Bi合金膜のXPS(X線光電子分光法)による膜の厚さ方向の組成分析結果(図1)とBiの狭域スペクトル(図2)を示すが、Biが最表面に濃縮しており、更に、Biの狭域スペクトルから、最表面の濃縮したBiが酸化物を形成していることがわかる。一方、膜の表面から1分、2分、3分、4分スパッタした後のAg-Bi合金膜内部のXPSによるBiの狭域スペクトルからは、金属Biを示すピークが得られており、最表面のみが酸化されていることがわかる。また、この酸化物層の厚みをRBS(ラザフォードバックスキャタリング)分析により解析した

結果、数原子層の厚みであることが分かった。また、ガラス基板と Ag 合金膜界面においても、Bi 組成が Ag 合金膜内部よりも高くなっており、濃縮しているのが観察される（第 2 発明～第 3 発明に係る事項）。

#### 【0037】

上記のような Bi 及び／または Sb の酸化物層を緻密に形成して環境との接触を遮断するという点から、Bi 及び／又は Sb を合計で 0.05 原子% 以上含有させることが望ましい。即ち、より好ましい添加元素（Bi 及び／又は Sb）含有量の下限値は、0.05 原子% である。

#### 【0038】

これら添加元素（Bi 及び／又は Sb）の添加量の上限值に関しては、添加量が増加しても元素添加効果が飽和すると共に、可視光透過率が低下することがあるので、10 原子% とする。なお、赤外線遮蔽用 Ag 合金膜として用いるときは、5 原子% 以下とすることが望ましく、さらに望ましくは 3 原子% 以下であり、1 原子% 以下とすることは更に好ましい。電波遮蔽用 Ag 合金膜として用いる場合、添加量が多くなると Ag 合金膜の電気抵抗が高くなり、十分な電波遮蔽性が得られなくなることがあるので、上限値を 5 原子% とすることが推奨され、より好ましい上限値は 3 原子%、更に好ましい上限値は 1 原子% である。特に、波長  $10^{-1}\text{m}$  以上の長波長に対する優れた電波遮蔽性を発揮するには、この上限値を 5 原子% として電気抵抗を低減させることが望ましく、より好ましい上限値は 3 原子% であり、更に好ましい上限値は 1 原子% である。なお、ここで言う添加量（含有量）は、Bi 及び／又は Sb の濃縮層も含めた Ag 合金膜全体に対する Bi 及び／又は Sb の組成である。

#### 【0039】

本発明に係る電磁波シールド用 Ag 合金膜は、前述のように、Bi および／または Sb を合計で 0.01～10 原子% 含有する（第 1 発明）。このとき、これらの成分に加え更に Cu、Au、Pd、Rh、Ru、Ir、Pt から選ばれる少なくとも 1 種類以上の元素を 0.3 原子% 以上含有するようにすると、Ag の化学的安定性が更に向上し、Ag の凝集を抑制する効果がより向上する（第 4 発明）。特に、これらの元素（Cu、Au、Pd、Rh、Ru、Ir、Pt）は添加量の増大に伴う反射率や電気抵抗の低下が少ないこ

とから、補充的に添加することにより、Agの耐凝集性効果が大きくなる。これらの元素（Cu、Au、Pd、Rh、Ru、Ir、Pt）の添加量については、より好ましくは、0.5 原子%（at%）以上であり、さらに好ましくは0.8at%以上である。一方、添加量の上限は特に限定されないが、10at% を超えると元素添加効果が飽和すると共に、可視光透過率が低下したり、電気抵抗が高くなり、十分な電波遮蔽性が得られなくなることがあるので、これらの元素（Cu、Au、Pd、Rh、Ru、Ir、Pt）の添加量は10at% を上限とするのが好ましい。より好ましくは8 at% 以下とすることがよく、5 at% 以下とすることはさらに好ましい。また、本発明に係るAg合金膜に、Sc、Y、Nd等の希土類元素を添加すると、さらにAgの凝集性が抑制される。これらの添加量は0.1at%以上が好ましく、さらに好ましくは0.2at%以上である。一方、電気抵抗の観点から、上限は1 at% が好ましく、0.8at%以下がより好ましく、最も好ましくは0.6at%以下である。

#### 【0 0 4 0】

また、用途に応じて本発明の作用を損なわない範囲で、上記成分以外の他の成分を添加してもよい。このような成分として例えばTa、Co、Zn、Mg、Ti等を積極的に添加してもよい。なお、原料中に予め含まれている不純物が膜中に含まれていてもかまわない。

#### 【0 0 4 1】

本発明に係る電磁波シールド用Ag合金膜の厚みは特には限定されず、電磁波シールド特性や可視光透過率など要求される特性に応じて適宜変更すればよい。好ましくは3 nm以上、20nm以下がよい。3 nm未満の場合には、電磁波シールド特性が十分得られないことがある。かかる点から、より好ましくは5 nm以上、さらに好ましくは8 nm以上である。なお、電波遮蔽用に用いる場合には膜厚を好ましくは5 nm以上、より好ましくは8 nm以上、さらに好ましくは10nmである。また、十分な可視光透過率を得る観点から20nm以下とすることが好ましく、18nm以下とすることはより好ましく、15nm以下とすることはさらに好ましい。

#### 【0 0 4 2】

本発明においてはAg合金膜による可視光の反射によるざらざら感を低下させるために、Ag合金膜の他にも膜を形成してもよい。例えば、基体と電磁波シールド

用Ag合金膜との間に下地層を設けてもよい。基体上に形成する下地層としては特に限定されないが、可視光透過性の観点から透明性を有するものが好ましい。また、Ag合金膜と基体との密着性を向上させる目的で、下地層を設けてもよい。更に、下地層が導電性を有するものであれば、熱線遮蔽効果、電磁波シールド効果も向上するので望ましく、所望の目的に応じた特性を有する組成の下地層を適宜選択すればよい。

#### 【0043】

この様な下地層としては、酸化亜鉛、酸化錫、酸化チタン、酸化インジウム、ITO、酸化イットリウム、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウムなどの酸化物を主成分とする酸化膜や、窒化珪素、窒化アルミニウム、窒化硼素等の窒化物を主成分とする窒化膜、サイアロン等の酸窒化物を主成分とする酸窒化膜が例示される。勿論、例えば上記した様な酸化物単独、あるいは、2種以上の混合酸化物、または、酸化物以外の混合物を用いて下地層（下地膜）としてもよく、下地層の組成は特に限定されないが、Bi及び／又はSbは酸素と結びつきやすいため、下地膜に酸素が含まれていると、下地膜とAg合金膜の界面にもBi及び／又はSbが拡散して濃縮するため、密着性が向上する。従って、密着性を向上する観点からは、上記下地膜のうち、酸化物や酸窒化物のような酸素を含有する膜が望ましい（第7発明関連事項）。

#### 【0044】

これらの下地層は、単層、複層のいずれであってもよく、複層とする場合は上記例示した下地膜と該下地膜以外の組成の膜とを組合せて複層としてもよい。これらのうち、酸化チタンなど高屈折率を有するものを下地層として用いると、光反射を抑止しつつ、十分な可視光透過性が得られるので望ましい。

#### 【0045】

下地膜（下地層）の形成方法は、特に限定されず、下地膜の組成に適した方法を用いて基体上に形成すればよく、かかる方法としては例えば、スパッタリング法、プラズマCVD法、ゾルゲル法などがある。

#### 【0046】

下地膜の膜厚は、特に限定されないが、通常10nm～1000nm程度とすることが



推奨される（第9発明関連事項）。10nmより薄いと所望の目的、例えば十分な可視光透過率を確保しつつ光反射率の低減を達成し得ないことがある。また、1000nmより大きくなると、膜応力により密着性が低下することがあるので望ましくない。より好ましくは、100nm以下である。

#### 【0047】

下地層と同様の目的に加えて、耐久性や耐候性を更に向上させるため、あるいは、使用環境に応じて耐薬品性、耐摩耗性、耐傷性、耐Ag凝集性などの特性を更に向上させるために、Ag合金膜上に保護膜を設けてもよい。

#### 【0048】

電磁波シールド用Ag合金膜上に形成する保護層としては、特には限定されないが、可視光透過性の観点から透明性を有するものが好ましく、また、酸素や水分に対する耐久性の観点から非晶質膜であることが推奨される。このような保護層としては、上記下地膜と同様の組成を有する膜を用いてもよく、上記下地層として例示した膜が保護層として望ましい。これらのうち、耐摩耗性、耐傷性の観点から酸化アルミニウム、窒化珪素、窒化アルミニウム、窒化硼素、サイアロンなどから適宜選択して保護層とすることが望ましい。また、耐候性や塩水などのハロゲン元素を含む雰囲気に対する耐性の観点からは、酸化物や酸窒化物が好ましい（第7発明関連事項）。これは、保護膜が酸素を含む酸化膜や酸窒化膜の場合は、成膜中に酸素が存在するため、Ag合金膜上にBi及び／又はSbが拡散して酸化されて酸化物を形成し、Bi及び／又はSbの酸化物層による環境との遮断性が向上するのはもちろん、保護膜との密着性が向上すると共に、保護膜のピンホールが減少するため、さらに環境遮断性が向上するからである。特に、酸化物の中でもITOや酸化亜鉛、酸化錫、酸化インジウムがBi及び／又はSbの濃縮層との密着性やピンホールの少なさの点で好ましい（第8発明関連事項）。これらの保護層は、単層、複層のいずれであってもよい。また、複層とする場合、上記例示した保護層と該保護層以外の組成の膜とを組合せて複層としてもよい。

#### 【0049】

保護層の形成方法は、特には限定されず、保護層の組成に適した方法を用いてAg合金膜上に形成すればよく、かかる方法としては例えば、スパッタリング法、

プラズマCVD 法、ゾルゲル法などが例示される。

【0050】

保護膜の膜厚は、特には限定されないが、通常10nm～1000nm程度とすることが推奨される（第9発明関連事項）。10nmより薄いと耐摩耗性、耐傷性が十分得られないことがあるとともに、ピンホールが十分に減少しない。また、1000nmより大きくなると膜応力による密着性が低下することがあるので望ましくない。より好ましくは100nm 以下である。

【0051】

なお、基体上に、下地層、Ag合金膜、保護層が交互に積層されていても良い。

【0052】

本発明に係るAg合金膜（あるいは、その下地層）を形成する基体としては、ガラス、プラスチック、樹脂フィルムなどが例示されるが、窓ガラスなど可視光透過を必要とする用途に用いる場合は、透明性（即ち、可視光透過性）を有する基体を用いることが望ましい（第10発明）。この場合、可視光が透過できるものであれば、その材質、組成、厚さ等について特には限定されない。また、基体に透明性が要求されない場合、即ち、電子機器類にAg合金膜を内装、外装するなど電波遮蔽を主目的としてAg合金膜を用いる際には、基体の種類、組成、透明性、厚さ、材質などについては特には限定されない。

【0053】

本発明においては、基体を単独あるいは複数用いてもよく、その組合せは特に限定されず、更なる特性の向上を目的として、種々の基体および／または少なくとも1層の電磁波シールド用Ag合金膜、更には所望に応じて下地層、保護層を組み合わせて複数層としてもよい。即ち、本発明に係る電磁波シールド用Ag合金膜形成体は基体上に本発明に係る電磁波シールド用Ag合金膜が形成されていればよい（第5発明）。また、基体上に酸化物、窒化物、酸窒化物よりなる群から選ばれる少なくとも1種を含む膜が下地層として形成され、この下地層の上に本発明に係る電磁波シールド用Ag合金膜が形成され、このAg合金膜の上に酸化物、窒化物、酸窒化物よりなる群から選ばれる少なくとも1種を含む膜が保護層として形成されていてもよい（第6発明）。

## 【0054】

例えば、可視光透過を必要とする用途に用いる場合、Ag合金膜等が室内側面となる様に形成することが推奨される。室外側に形成すると、外的要因（小石や埃など）によって膜にキズが生じる可能性が大きいので好ましくない。また、室内側に設置していても外的要因により膜にキズが生じることがあるので、通常はAg合金膜等を形成した膜が外の環境に直接露出しない様な状態で用いることが望ましい。従って、本発明に係るAg合金膜形成体は、基体単層であってもよいが、Ag合金膜を外的要因より保護するという観点から、基体を複数組合せた複層としてもよい。複層とする場合の組合せとしては、特に限定されないが、基体として透明性を有するガラスを用いた場合を例示すると、いわゆる複層ガラス、合わせガラスが挙げられる。なお、生活環境によって要求される室内の断熱性、防音性などを考慮すると、耐久性の観点から基体は複層ガラス、或いは、合わせガラスとすることが推奨される。複層ガラスとする場合の組合せは、特に限定されない。複層ガラスとしては、例えば、複数枚のガラス板を用い、隣接するガラス板間にスペーサー等を設けて、空気層（空間層）を設けるように密閉シールしたものが望ましい。この際、ガラス板間における腐食を防止する観点から、空間層に乾燥空気や窒素ガスを封入することが好ましい。また、Ag合金膜は外側ガラスの空気層側面あるいは内側ガラスの空気層側面に形成すると、工場製作時における傷つき防止を図ることができるので望ましい。これらのことは基体として透明性を有するガラスを用いた場合の他、透明体を用いた場合も同様であり、その透明体よりなる基体（透明基体）上に形成されたAg合金膜（あるいは更に該Ag合金膜の上に形成された保護層）の上に透明体が積層された複層構造とすることが推奨され（第11発明）、この場合、スペーサーを介して透明体が積層され、この透明体とその下の膜（Ag合金膜あるいは保護層）との間に空間層が設けられていることが好ましい（第12発明）。

## 【0055】

本発明に係る電磁波シールド用Ag合金膜を可視光透過を必要としない用途に用いる場合、例えば電子機器類など電波遮蔽が要求される機器類のカバーの内側および／または外側にAg合金膜を形成してもよく、あるいは、電波遮蔽用板の任意

の面にAg合金膜を形成してもよい。もちろん上記の如くAg合金膜を外的要因から保護するために複層としてもよく、用途に応じて、下地層、保護層などを形成してもよい。もちろんAg膜を高分子フィルムなどにコーティングした積層フィルムを基体に張りつけて機器類にAg膜を内装、外装させてもよい。

#### 【0056】

本発明に係る電磁波シールド用Ag合金膜はスパッタリング法により基体上に形成することが推奨される。純Ag膜をスパッタリング等の成膜プロセスにより基体上に形成すると、膜厚が数10nm程度までは、島状膜になっており、Agの表面エネルギーが高い状態になっており、Ag膜が直接空気と触れると、Agの表面エネルギーが更に高まるため、表面エネルギーを下げるためにAgの凝集が起こり易くなると考えられる。しかしながら、Biおよび／またはSbを添加したAg合金膜は、Agの表面エネルギーが低いため、Agの表面拡散は抑制され、凝集を抑止できると考えられる。特に、酸素が存在する雰囲気さらされるとBi及び／又はSbを添加したAg合金膜は、Agの表面にBi及び／又はSbが拡散して酸素と結びつくことによって酸化物を形成してAg合金膜と環境を遮断すると共にAgの表面エネルギーを低下させるため、Agの表面拡散はさらに抑制され、凝集を抑止できると考えられる。このAg合金膜にCu、Au、Pd、Rh、Ru、Ir、Ptの1種以上の元素を加えると、さらに表面エネルギーが低下してAgの凝集がより一層抑制されると考えられる。また、本発明に係る添加元素Biおよび／またはSbは、基板や下地膜及び保護膜に酸素が含まれているとBiおよび／またはSbがAg合金膜の表面に拡散して濃縮するため、Ag合金膜の内部のBiおよび／またはSbの組成が低い値となる。その結果、電気抵抗率が下がり、電磁波シールド特性にも極めて優れるのである。

#### 【0057】

上記電磁波シールド用Ag合金膜のスパッタリング法による成膜用のスパッタリングターゲットとしては、Bi：0.2～23原子%、Sb：0.01～10原子%の少なくともいずれか1種を含有すると共に、Bi量及びSb量が下記式(1)を満足するAg基合金で構成されているスパッタリングターゲットを用いれば良い(第14発明)。この場合、スパッタリングターゲット材として、溶解・鑄造法で作製したAg基合金(以下、溶製Ag基合金ターゲット材ともいう)を使用することが好ましい。かか

る溶製Ag基合金ターゲット材は、組織的に均一であり、また、スパッタ率および出射角度が均一なため、成分組成が均一なAg基合金膜が安定して得られる結果、より高性能なAg合金膜形成体が得られる。なお、上記溶製Ag基合金ターゲット材の酸素含有量を制御すれば（好ましくは100ppm以下）、膜形成速度を一定に保持し易くなり、また、Ag基合金膜中の酸素量も低くできるので、該Ag合金膜の耐食性を高めることができる。

#### 【0 0 5 8】

$$0.01\text{at}\% \leq 0.000502x^3 + 0.00987x^2 + 0.0553x + \text{Sb量} \leq 10\text{at}\% \quad \text{---式(1)}$$

但し、上記式(1)において、 $x$ はスパッタリングターゲット（Ag基合金）中のBi量（at%）、Sb量はスパッタリングターゲット（Ag基合金）中のSb量（at%）である。at%は原子%と意味が同一である。

#### 【0 0 5 9】

このとき、Biおよび／またはSbを合計で0.01～10.0at%含有する電磁波シールド用Ag合金膜を得るためのスパッタリングターゲット（以下、ターゲットともいう）としては、Bi：0.2～23原子%、Sb：0.01～10原子%の少なくともいずれか1種を含有すると共にBi量及びSb量が下記式(1)を満足するAg基合金よりなるものを用いればよい。なお、Biを含有するAg基合金よりなるターゲットを用いてスパッタリングによりAg合金膜を形成する際、Ag合金膜中のBi量はターゲット中のBi量よりも少なくなり、定量的にはターゲット中のBi量の数%～数十%となる。このため、Biを含有するAg合金膜を得るためのターゲットとしては、得ようとするAg合金膜のBi量よりも多量のBiを含有するターゲットを用いる必要があり、より具体的にはBi：0.01～10.0at%を含有するAg合金膜を得るためのターゲットとしては、Bi：0.2～23at%を含有するターゲットを用いる必要がある。かかる点から、本発明の第14発明に係るターゲットは、前述のような組成のターゲットとしているのである。即ち、Biに関しては、それを含有させる場合には、得ようとするAg合金膜のBi量よりも多量のBiを含有する組成のターゲットとしている。

#### 【0 0 6 0】

$$0.01\text{at}\% \leq 0.000502x^3 + 0.00987x^2 + 0.0553x + \text{Sb量} \leq 10\text{at}\% \quad \text{---式(1)}$$

但し、上記式(1)において、 $x$ はターゲット中のBi量（at%）、Sb量はターゲ

ット中のSb量 (at%) である。at%は原子%と意味が同じである。

#### 【0 0 6 1】

このように、Biを含有するAg基合金よりなるターゲットを用いてスパッタリングによりAg合金膜を形成する際、Ag合金膜中のBi量はターゲット中のBi量よりも少なくなる。この原因としては、BiはAgよりも融点が低く、且つ、AgとBiの融点の差が大きいため、成膜中（スパッタリング中）に基板上からBiが再蒸発すること、及び／又は、Agのスパッタ率がBiのスパッタ率に比べて大きいため、Biがスパッタされ難いこと、及び／又は、BiがAgに比べて酸化し易いため、ターゲット表面でBiのみが酸化してスパッタされないこと等が考えられる。

#### 【0 0 6 2】

なお、前述の通り、Ag合金膜中に含まれるBiとSbの合計量は0.01at%以上10at%以下である必要がある。このため、ターゲット中に含まれるBi、Sbの量は下記式(1) を満足していることも必要となる。これもターゲット中におけるBi量とAg合金膜中におけるBi量が異なることに起因するものである。

#### 【0 0 6 3】

$$0.01\text{at}\% \leq 0.000502 x^3 + 0.00987 x^2 + 0.0553 x + \text{Sb量} \leq 10\text{at}\% \text{ ---式(1)}$$

但し、上記式(1) において、xはターゲット中のBi量 (at%)、Sb量はターゲット中のSb量 (at%) である。at%は原子%と意味が同じである。

#### 【0 0 6 4】

ここで、上記式(1) 中でのターゲット中のBi量に関する係数（即ち、 $0.000502 x^3 + 0.00987 x^2 + 0.0553 x$  という式とその係数）は、ターゲット中Bi量とAg合金膜中Bi量の相関を実験的に調べた結果から近似して得られたものである。

#### 【0 0 6 5】

本発明に係る電磁波シールド用Ag合金膜を電波遮蔽用として用いる場合には、Bi：0.2 ～12at%、Sb：0.01～5 at%の少なくともいずれか1種を含有すると共に、Bi量及びSb量が下記式(2) を満足するAg基合金よりなるスパッタリングターゲットを用いることが好ましい。

#### 【0 0 6 6】

$$0.01\text{at}\% \leq 0.000502 x^3 + 0.00987 x^2 + 0.0553 x + \text{Sb量} \leq 5\text{at}\% \text{ ---式(2)}$$

但し、上記式(2)において、 $x$ はターゲット中のBi量(at%)、Sb量はターゲット中のSb量(at%)である。

#### 【0067】

スパッタリング法の条件は、特には限定されず、公知のスパッタリング法を用いればよい。

#### 【0068】

赤外線遮蔽用スパッタリングターゲットとしては、Agを主成分としてBi:0.2~12at%、Sb:0.05~5at%の少なくともいずれか1種を含有すると共にBi量及びSb量が下記式(3)を満足するものが望ましく、Bi:0.5~8at%、Sb:0.10~3at%の少なくともいずれか1種を含有すると共にBi量及びSb量が下記式(4)を満足するものは更に好ましい。

#### 【0069】

$$0.05\text{at}\% \leq 0.000502x^3 + 0.00987x^2 + 0.0553x + \text{Sb量} \leq 5\text{at}\% \quad \text{---式(3)}$$

$$0.10\text{at}\% \leq 0.000502x^3 + 0.00987x^2 + 0.0553x + \text{Sb量} \leq 3\text{at}\% \quad \text{---式(4)}$$

但し、上記式(2)、(3)において、 $x$ はターゲット中のBi量(at%)、Sb量はターゲット中のSb量(at%)である。

#### 【0070】

電波遮蔽用スパッタリングターゲットとしては、Agを主成分としてBi:0.2~12at%、Sb:0.01~5at%の少なくともいずれか1種を含有すると共にBi量及びSb量が下記式(5)を満足するものが望ましく、より好ましくはBi:0.5~8at%、Sb:0.05~3at%の少なくともいずれか1種を含有すると共にBi量及びSb量が下記式(6)を満足するもの、さらに好ましくはBi:0.5~5at%、Sb:0.10~1at%の少なくともいずれか1種を含有すると共にBi量及びSb量が下記式(7)を満足するものである。

#### 【0071】

$$0.01\text{at}\% \leq 0.000502x^3 + 0.00987x^2 + 0.0553x + \text{Sb量} \leq 5\text{at}\% \quad \text{---式(5)}$$

$$0.05\text{at}\% \leq 0.000502x^3 + 0.00987x^2 + 0.0553x + \text{Sb量} \leq 3\text{at}\% \quad \text{---式(6)}$$

$$0.10\text{at}\% \leq 0.000502x^3 + 0.00987x^2 + 0.0553x + \text{Sb量} \leq 1\text{at}\% \quad \text{---式(7)}$$

但し、上記式(5)、(6)、(7)において、 $x$ はターゲット中のBi量(at%)、

Sb量はターゲット中のSb量 (at%) である。

【0072】

これらのターゲットにCu、Au、Pd、Rh、Ru、Ir、Ptから選ばれる少なくとも1種類以上の元素を合計で0.3at%以上含有させれば、さらにAgの凝集抑制効果を向上させることができる(第15発明)。なお、これらの元素(Cu、Au、Pd、Rh、Ru、Ir、Pt)の添加量については、より好ましくは0.5at%以上であり、さらに好ましくは0.8at%以上である。一方、これらの元素(Cu、Au、Pd、Rh、Ru、Ir、Pt)の添加量の上限は特に限定されないが、10at%を上限とするのが好ましく、より好ましくは8at%であり、さらに好ましくは5at%である。

【0073】

このようにAgに上記添加元素(Bi及び/又はSb、或いは更にCu、Au、Pd、Rh、Ru、Ir、Ptの1種以上)を添加したスパッタリングターゲットを用いてスパッタリング法により成膜された電磁波シールド用Ag合金膜は、電磁波シールド特性(赤外線遮蔽性、電波遮蔽性)に優れると共に、可視光透過性、耐久性、耐候性、耐Ag凝集性に優れるものである。

【0074】

本発明に係る電磁波シールド用Ag合金膜は、前述のように、スパッタリング法により成膜することが推奨されるが、真空蒸着法等の物理蒸着法やCVD法などの化学蒸着法により成膜してもよい。

【0075】

本発明の第2発明においては、前述のように、Ag合金膜の表面および/または界面に、前記Ag合金膜の内部よりもBiおよび/またはSbの含有量が多い層(以下、Bi・Sbリッチ層ともいう)を有する。このBi・Sbリッチ層は、前記Ag合金膜の表面および/または界面に存在するものである。このBi・Sbリッチ層は、前記Ag合金膜の表面のみに存在するか、又は、前記Ag合金膜の界面のみに存在するか、あるいは、前記Ag合金膜の表面にも界面にも存在する。

【0076】

このとき、Ag合金膜の表面とは、このAg合金膜の内部以外のことであり、最表面のみや、最表面およびその近傍のみに限定されず、最表面からAg合金膜厚の1



1/4 程度の厚み（深さ）の個所までの部分（層）も、Ag合金膜の表面に含まれ、これらの部分（層）にBi・Sbリッチ層が存在するのである（Ag合金膜の表面にBi・Sbリッチ層が存在する場合）。また、Ag合金膜の界面は、このAg合金膜の表面に他の膜や層が付いている（積層されている）場合に、これらの他の膜や層と前記Ag合金膜との界面であるが、このAg合金膜の界面については、上記Ag合金膜の表面の場合と同様の意味で、界面のみや、界面およびその近傍のみに限定されず、界面からAg合金膜厚の1/4程度の厚み（深さ）の個所までの部分（層）も、Ag合金膜の界面に含まれ、これらの部分（層）にBi・Sbリッチ層が存在するのである（Ag合金膜の界面にBi・Sbリッチ層が存在する場合）。なお、Ag合金膜の内部とは、Ag合金膜の表面または界面からAg合金膜の1/4程度の厚み（深さ）の個所と3/4程度の厚み（深さ）の個所との間の部分（層）を意味する。

#### 【0077】

本発明の第3発明においては、上記のようなBi・Sbリッチ層が酸化Biおよび／または酸化Sbを含む。このBi・Sbリッチ層は、多くの場合において酸化Biおよび／または酸化Sbよりなるが、これには限定されず、酸化Biおよび／または酸化Sbを主成分とする場合や、酸化Biおよび／または酸化Sbの他にBiおよび／またはSbが共存する場合も含まれる。

#### 【0078】

##### 【実施例】

本発明の実施例及び比較例を以下説明する。なお、本発明は本実施例に限定されるものではない。比較例は本発明の実施例に対する比較のための例であり、従来技術の例に限定されるものではない。

#### 【0079】

##### 〔実施例1〕

Tiを主成分とするスパッタリングターゲットを用いて、スパッタリング法（Arと酸素の混合ガスの雰囲気下）によって透明基体（無色フロートガラス、板厚：3mm、サイズ：2cm×4cm）上に下地層として酸化チタン膜（膜厚：30nm）を成膜したものを各試験用基体とした。

#### 【0080】

上記基体を用いてスパッタリング法（Arガス雰囲気下）により、上記基体の下地層（酸化チタン膜）上に、表 1 に示す組成のAg合金膜（電磁波シールド用Ag合金膜）を膜厚：10nm程度になるように制御して成膜を行った。このとき、スパッタリングターゲットとしては、純Agターゲット上に5×5mmの板状のチップ（Bi等の合金成分よりなる）を配置した複合ターゲットを用いた。

#### 【0 0 8 1】

上記Ag合金膜（および純Ag膜）の成膜の後、再びTiを主成分とするスパッタリングターゲットを用いて、スパッタリング法（Arと酸素の混合ガスの雰囲気下）によって、上記Ag合金膜の上に保護層として酸化チタン（膜厚：20nm）を成膜した。これにより、透明基体上に酸化チタン／Ag合金膜／酸化チタンの3層構造の膜を形成した電磁波シールド用Ag合金膜形成体を得た。

#### 【0 0 8 2】

一方、Ag合金膜の組成を調べるために、前記Ag合金膜の成膜用の複合ターゲットを用いて前記Ag合金膜の成膜の場合と同一条件のスパッタリング法によって、フロートガラス上にAg合金膜のみを形成し、ICP 法により膜の組成を求めた。

#### 【0 0 8 3】

また、前記成膜により得られた電磁波シールド用Ag合金膜形成体について、シート抵抗値（電気抵抗値）、可視光透過率を測定した。更に、高温高湿試験〔85℃、95%Rh（相対湿度）の雰囲気下に48時間放置〕を行なった後、Agの凝集の有無を調べると共に、シート抵抗値についても測定した。このとき、シート抵抗値については、四探針法により求めた。Agの凝集については、肉眼および光学顕微鏡観察（倍率：200 倍）により調べた。可視透過率はJIS R3106 に規定される方法に基づいて測定した。

#### 【0 0 8 4】

更に、上記Ag合金膜形成体について、塩水浸漬試験（NaCl濃度：0.05 mol／リットル、浸漬時間：15分）を行い、目視で変色・剥離の状態を観察した。

#### 【0 0 8 5】

これらの試験等の結果を、上記Ag合金膜の組成とともに表 1 に示す。

#### 【0 0 8 6】

## 〔比較例 1〕

実施例 1 の場合と同様の方法、同様の条件により、透明基体上に酸化チタン／Ag合金膜／酸化チタンの 3 層構造の膜を形成した Ag合金膜形成体を得た。なお、Ag合金膜の組成は実施例 1 の場合と異なり、表 2 に示すとおりである。即ち、合金成分は Nd、In、Nb、Sn、Cu、Al、Zn のいずれか 1 種である。更に、純 Ag ターゲットのみを用いて純 Ag 膜の成膜も行い、透明基体上に酸化チタン／純 Ag 膜／酸化チタンの 3 層構造の膜を形成した純 Ag 膜形成体も製作した（表 1）。

## 【0 0 8 7】

上記 Ag合金膜形成体および純 Ag 膜形成体について、実施例の場合と同様の方法により、同様の試験を行った。また、実施例の場合と同様の方法により、フロートガラス上に Ag合金膜のみを形成し、ICP 法により膜の組成を求めた。

## 【0 0 8 8】

これらの試験等の結果を、上記 Ag合金膜の組成とともに表 2 及び表 1 に示す。

## 【0 0 8 9】

## 〔実施例 1 および比較例 1 の結果〕

試験 No. 17 (Ag-In)、18 (Ag-Nb)、19 (Ag-Sn)、20 (Ag-Cu)、21 (Ag-Al)、22 (Ag-Zn) に係る電磁波シールド用 Ag合金膜形成体は、比較例 1 に係るものである。また、試験 No. 1 に係るものは純 Ag 膜形成体 (Ag 膜組成：純 Ag) であり、比較例 1 に係るものである。これらの Ag合金膜形成体および純 Ag 膜形成体においては、高温高湿試験後、透明基体 (ガラス) 表面に多数の白色点が肉眼で認められ、Ag の凝集が認められた (表 2、表 1 中に × で表示)。

## 【0 0 9 0】

これに対し、本発明の実施例 1 に係る試験 No. 2 ～ 16 の電磁波シールド用 Ag合金膜形成体においては、高温高湿試験後、肉眼で白色点は認められなかった。更に、倍率：200 倍の光学顕微鏡で観察したところ、上記 Ag合金膜形成体の中、Ag合金膜中の Bi および／または Sb 量が 0.04 原子 % 未満の試験 No. 2、No. 3、No. 9 に係る Ag合金膜形成体においては、15 ～ 25 個の白点が認められた (表 1 中に △ で表示)。しかし、これら以外の膜中合金元素 (添加元素) 量：0.05 原子 % 以上の Ag合金膜形成体においては、白点は 10 個以下であった (表 1 中に ○ で表示)。

## 【0091】

一方、BiやSbの添加量が増えるに従ってシート抵抗（電気抵抗）が増加し、同時に可視光透過率が減少する傾向を示した。一般に、電磁波シールド用Ag合金膜形成体ガラスとしては、視認性や眺望性を確保する観点から、可視光透過率はほぼ50%以上であることが好ましい。また、通常、赤外線遮蔽性を確保するためのシート抵抗値はほぼ $40\Omega/\square$ あれば十分であるが、電波遮蔽性を確保するためのシート抵抗値上限はほぼ $30\Omega/\square$ である。

## 【0092】

従って、表1から、赤外線遮蔽性確保の観点からはBiやSbの添加量は10原子%以下であればよいことがわかり、また、電波遮蔽性を確保する観点からはBiやSbの添加量はほぼ5原子%以下であればよいことがわかる。

## 【0093】

また、高温高湿試験後に各Ag合金膜形成体のシート抵抗値を測定した結果、比較例1に係る試験 No. 1のAg合金膜形成体の場合は、高温高湿試験によりシート抵抗値が大きく上昇したが、本発明の実施例1に係る試験 No. 2～15のAg合金膜形成体の場合は、シート抵抗値の上昇は少なく、全てがほぼ $40\Omega/\square$ 以下であった。

## 【0094】

更に、塩水浸漬試験においては、高温高湿試験で良好（表2中に○で表示）であった比較例1に係る試験 No. 16のAg合金膜形成体（Ag合金膜組成：Ag-Nd）が変色（表2中に×で表示）、及び、剥離を起こしたのに対し、本発明の実施例1に係る試験 No. 2～15のAg合金膜形成体（Ag合金膜組成：BiまたはSbを含有）の場合は、変色は少なくなっており（表1中に△、○で表示）、その中でも特にBiまたはSb：0.05原子%以上の場合は全く変色が認められなかった（表1中に○で表示）。また、本発明の実施例1に係るAg合金膜形成体は全て剥離を生じなかった。

## 【0095】

## 〔実施例2〕

Al（アルミニウム）を主成分とするターゲットを用いてスパッタリング法（Ar

と酸素の混合ガスの雰囲気下) によって、透明基体 (無色フロートガラス、板厚 : 3 mm、サイズ : 2 cm × 4 cm) 上に下地層として酸化アルミニウム膜 (膜厚 : 20 nm) を成膜したものを各試験用基体とした。

#### 【 0 0 9 6 】

上記基体を用いてスパッタリング法 (Ar ガス雰囲気下) により、上記基体の下地層 (酸化アルミニウム膜) 上に、表 3 に示す組成の Ag 合金膜 (電磁波シールド用 Ag 合金膜) を膜厚 : 15 nm 程度になるように制御して成膜を行った。このとき、スパッタリングターゲットとしては、純 Ag、Ag-0.2 原子 % Sb、Ag-1.0 原子 % Sb の組成の溶製ターゲット (真空溶解法により作製) 上に 5 × 5 mm の板状のチップ (Bi、Au、Cu または Pd よりなる) を配置した複合ターゲットを用いた。

#### 【 0 0 9 7 】

上記 Ag 合金膜 (および純 Ag 膜) の成膜の後、再び Al を主成分とするスパッタリングターゲットを用いてスパッタリング法 (Ar と酸素の混合ガスの雰囲気下) によって、上記 Ag 合金膜の上に保護層として酸化アルミニウム (膜厚 : 40 nm) を成膜した。これにより、透明基体上に酸化アルミニウム / Ag 合金膜 / 酸化アルミニウムの 3 層構造の膜を形成した電磁波シールド用 Ag 合金膜形成体を得た。

#### 【 0 0 9 8 】

一方、Ag 合金膜の組成を調べるために、前記 Ag 合金膜の成膜用の複合ターゲットを用いて前記 Ag 合金膜の成膜の場合と同一条件のスパッタリング法によって、フロートガラス上に Ag 合金膜のみを形成し、ICP 法により膜の組成を求めた。

#### 【 0 0 9 9 】

また、前記成膜により得られた電磁波シールド用 Ag 合金膜形成体について、シート抵抗値 (電気抵抗値)、可視光透過率を測定した。更に、高温高湿試験 [85 °C、95 % Rh の雰囲気下に 240 時間放置] を行なった後、投影機を用いてガラス表面を 10 倍に拡大して Ag の凝集点 (白色点) の個数を数えた。また、シート抵抗値についても測定した。このとき、シート抵抗値については、四探針法により求めた。可視透過率は JIS R3106 に規定される方法に基づいて測定した。

#### 【 0 1 0 0 】

これらの試験等の結果を、上記 Ag 合金膜の組成とともに表 3 に示す。

## 【 0 1 0 1 】

## 〔比較例 2〕

比較例 1 に係る試験 No. 1 と同様の純Ag膜形成体を製作し、これについて実施例 2 の場合と同様の試験を行った。この結果を表 3 に示す。

## 【 0 1 0 2 】

## 〔実施例 2 および比較例 2 の結果〕

試験 No. 23 のものは純Ag膜形成体（Ag膜組成：純Ag）であり、比較例 2 に係るものである。この純Ag膜形成体においては、高温高湿試験後、肉眼で多数の白色点（Agの凝集点）が発生していることが認められ、また、高温高湿試験によりシート抵抗値が大きく上昇した。

## 【 0 1 0 3 】

これに対し、試験 No. 24 の電磁波シールド用Ag合金膜形成体（Ag合金膜組成：Ag-0.19原子%）の場合には、白色点（Agの凝集点）発生個数は、10個程度であり、極めて少ない。また、高温高湿試験によるシート抵抗値の上昇はほとんど認められない。

## 【 0 1 0 4 】

試験 No. 25～34 の電磁波シールド用Ag合金膜形成体（Ag合金膜組成：Ag-BiまたはSb-Au、CuまたはPd）は本発明の実施例 2 に係るものであり、これらのAg合金膜形成体の場合は、上記試験 No. 24 のAg合金膜形成体の場合よりも、白色点（Agの凝集点）発生個数が少なく、Au、CuまたはPdの添加量の増大とともに白色点発生個数が減少することが表 3 よりわかる。

## 【 0 1 0 5 】

なお、前記実施例 1～2 においては、Bi、Sbについては各々単独で添加しているが、同時に添加した場合も前記実施例 1～2 の場合と同様の傾向の結果が得られる。また、実施例 2 において、Cu、Au、Pd、Rh、Ru、Ir、PtについてはAu、Cu、Pdを各々単独で添加しているが、同時に添加した場合も前記実施例 2 の場合と同様の傾向の結果が得られ、また、Au、Cu、Pd以外の元素（Rh、Ru、Ir、Pt）を各々単独で添加した場合も同時に添加した場合も前記実施例 2 の場合と同様の傾向の結果が得られる。

## 【0 1 0 6】

## 〔実施例 3、比較例 3〕

スパッタリング法（Arガス雰囲気下）によって、透明基体（無色フロートガラス、板厚：3mm、サイズ：2cm×4cm）上に、Ag合金膜（Ag-Bi系合金膜）を膜厚：15nm程度になるように制御して成膜を行った。このとき、スパッタリングターゲットとしては、Biを含有するAg基合金よりなる溶製ターゲット（真空溶解法により作製）を用いた。この溶製ターゲットの組成を表4に示す。なお、溶製ターゲット中のBi量は測定（分析）により確認した。

## 【0 1 0 7】

上記Ag合金膜の成膜の後、このAg合金膜中のBi量を分析（測定）して求めた。この結果を表4に示す。Ag合金膜中のBi量はターゲット中のBi量よりも少なくなることがわかる。なお、表4において、試料番号2～4に係るターゲットおよびAg合金膜は、本発明の実施例に係るターゲットおよびAg合金膜に相当し、試料番号1および5に係るターゲットおよびAg合金膜は、比較例に係るターゲットおよびAg合金膜に相当する。

## 【0 1 0 8】

なお、溶製ターゲット中のBi量およびAg合金膜中のBi量の測定（分析）は、分析装置（セイコーインスツルメンツ社・SPQ-8000）を用い、ICP（Inductivity Coupled Plasma）質量分析法で測定する方法により行った。このとき、分析試料は次のようにして調整し準備した。即ち、分析対象材（各溶製ターゲット、各Ag合金膜）から10mg以上の試料を採取し、この試料を用い、前処理として硝酸：純水＝1：1の溶液に溶かし、200℃のホットプレート上で加熱し、試料が溶解したことを確認した後、冷却し、この溶液を所定量を採取し、これを分析試料として供した。

## 【0 1 0 9】

## 〔実施例 4、比較例 4〕

I T Oを主成分とするターゲットを用いて、高周波スパッタリング法（A r ガス雰囲気下）によって厚さ70μmのポリエチレンテレフタレート（P E T）フィルム上にI T O膜をスパッタリング法により膜厚40nm成膜した後に、A g

0.5 at% Bi ターゲット（以下、0.5Bi-T という）を用いて、Ag-Bi 合金膜を膜厚 15 nm 成膜した。更に、ITO 膜をスパッタリング法により膜厚 40 nm 成膜した。この積層膜〔以下、ITO/Ag-Bi 合金膜（0.5Bi-T 使用、膜厚 15 nm）/ITO の三層膜という〕を表面から Ar イオンビームでエッチングしながら XPS により膜厚方向に組成分析を行ったところ、最外層（PET フィルムから最も離れた層）の ITO 膜と Ag-Bi 合金膜の界面に Bi が濃化しているのが認められた。また、この濃化した Bi の狭域スペクトルから Bi が酸化していることが認められた。

#### 【0110】

一方、上記積層膜で、各層の膜厚と層数は同じにして、Ag-Bi 合金膜のところを、ターゲット組成が Ag-1.5 at% Bi のもの（以下、1.5Bi-T という）を用いて成膜した積層膜〔以下、ITO/Ag-Bi 合金膜（1.5Bi-T 使用、膜厚 15 nm）/ITO の三層膜という〕、および、ターゲット組成が Ag-2.0 at% Bi のもの（以下、2.0Bi-T という）を用いて成膜した積層膜〔以下、ITO/Ag-Bi 合金膜（2.0Bi-T 使用、膜厚 15 nm）/ITO の三層膜という〕も作製した。また、上記成膜において、Ag-Bi 合金膜のところを Ag-1 at% Pd 合金膜にした積層膜〔以下、ITO/Ag-1%Pd 合金膜（膜厚 15 nm）/ITO の三層膜という〕（比較例に係る膜）を成膜した。更に、上記成膜において、0.5Bi-T（Ag-0.5 at% Bi ターゲット）を用いて成膜した Ag-Bi 合金膜の膜厚のみを 2 nm とした積層膜〔以下、ITO/Ag-Bi 合金膜（0.5Bi-T 使用、膜厚 2 nm）/ITO の三層膜という〕を作製した。

#### 【0111】

このようにして作製された 5 種類の膜、即ち、

- (1) ITO/Ag-Bi 合金膜（0.5Bi-T 使用、膜厚 15 nm）/ITO の三層膜
- (2) ITO/Ag-Bi 合金膜（1.5Bi-T 使用、膜厚 15 nm）/ITO の三層膜
- (3) ITO/Ag-Bi 合金膜（2.0Bi-T 使用、膜厚 15 nm）/ITO の三層膜
- (4) ITO/Ag-1%Pd 合金膜（膜厚 15 nm）/ITO の三層膜
- (5) ITO/Ag-Bi 合金膜（0.5Bi-T 使用、膜厚 2 nm）/ITO の三層膜

について、これらそれぞれを濃度が 0.5 mol/L の塩水中に浸漬し、Ag の凝



集度合いを光学顕微鏡観察（倍率：200 倍）により調べた。

#### 【 0 1 1 2 】

その結果、(4) の膜、即ち、ITO/Ag-1%Pd 合金膜（膜厚15nm）/ITO の三層膜（比較例に係る膜）は、浸漬 7 5 時間で表面にAgの凝集を示す白点が発生し始めたが、これに対し、(1) ～(3) の膜、即ち、ITO/Ag-Bi 合金膜（0.5Bi-T 使用、膜厚15nm）/ITO の三層膜〔本発明の実施例に係る膜〕、ITO/Ag-Bi 合金膜（1.5Bi-T 使用、膜厚15nm）/ITO の三層膜〔本発明の実施例に係る膜〕、ITO/Ag-Bi 合金膜（2.0Bi-T 使用、膜厚15nm）/ITO の三層膜〔本発明の実施例に係る膜〕は、1 5 0 時間浸漬後でも全く変化は見られず、優れた耐塩水浸漬性を示した。なお、これら(1) ～(3) の膜および(4) の膜は、いずれも合金膜の膜厚は同一（膜厚15nm）である。

#### 【 0 1 1 3 】

(5) の膜、即ち、ITO/Ag-Bi 合金膜（0.5Bi-T 使用、膜厚 2 nm）/ITO の三層膜は、6 0 時間で表面にAgの凝集を示す白点が発生し始め、上記(1) の膜の場合に比べて耐塩水浸漬性が劣っていたが、これは、Ag-Bi 合金膜の膜厚が薄い（膜厚 2 nm）ためである。このように(5) の膜はAg-Bi 合金膜の膜厚が 2 nm と薄いですが、それでも、これよりもAg-1%Pd 合金膜の膜厚が15nm と厚い(4) の膜〔ITO/Ag-1%Pd 合金膜（膜厚15nm）/ITO の三層膜〕と比較すると、表面に凝集を示す白点が発生し始めるまでの時間がほぼ同等であり、耐塩水浸漬性は大差はなく略同様である。

#### 【 0 1 1 4 】

上記のように塩水（濃度0.5mol/L）に浸漬される場合には、(5) の膜〔ITO/Ag-Bi 合金膜（0.5Bi-T 使用、膜厚 2 nm）/ITO の三層膜〕は、60時間で表面に凝集を示す白点が発生し始めることから、Ag-Bi 合金膜でもその膜厚が 2 nm と薄い場合は所望の耐塩水浸漬性が得られないこともあり得る。このような場合はAg-Bi 合金膜の膜厚を 3 nm 以上とすることが望ましい。

#### 【 0 1 1 5 】

〔実施例 5、比較例 5〕

厚さ 7 0  $\mu$ m の P E T （ポリエチレンテレフタレート）フィルム上にスパッタ

リング法により、ITO膜/Ag-Bi合金膜/ITO膜/Ag-Bi合金膜/ITO膜/Ag-Bi合金膜/ITO膜の順に成膜して、ITO膜とAg-Bi合金膜の積層膜を成膜した。このとき、Ag-Bi合金膜作製にはAg-0.25at%Biの組成のターゲット（以下、0.25Bi-Tという）を用いた。また、各層の膜厚は、ITO膜が20nm、Ag-Bi合金膜が10nmとなるように成膜した。この積層膜〔以下、ITO/Ag-Bi合金膜（0.25Bi-T使用、膜厚10nm）の7層膜という〕を表面からArイオンビームでエッチングしながらXPSにより膜厚方向に組成分析を行ったところ、最外層（PETフィルムから最も離れた層）のITO膜とAg-Bi合金膜の界面にBiが濃化しているのが認められた。また、この濃化したBiの狭域スペクトルからBiが酸化していることが認められた。

#### 【0116】

一方、上記積層膜で、各層の厚みと層の数は同じにして、Ag-Bi合金膜の部分をAg-1at%Pd-1.7at%Cu合金膜にした積層膜〔以下、ITO/Ag-1%Pd-1.7%Cu合金膜（膜厚10nm）の7層膜という〕（比較例に係る膜）を作製した。

#### 【0117】

このようにして作製された2種類の膜、即ち、

(a) ITO/Ag-Bi合金膜（0.25Bi-T使用、膜厚10nm）の7層膜

(b) ITO/Ag-1%Pd-1.7%Cu合金膜（膜厚10nm）の7層膜

について、これらそれぞれを濃度が0.5mol/Lの塩水中に浸漬し、Agの凝集度合いを光学顕微鏡観察（倍率：200倍）により調べた。

#### 【0118】

その結果、(b)の膜、即ち、ITO/Ag-1%Pd-1.7%Cu合金膜（膜厚10nm）の7層膜（比較例に係る膜）は、浸漬40時間で表面にAgの凝集を示す白点が発生し始めたが、これに対し、(a)の膜、即ち、ITO/Ag-Bi合金膜（0.25Bi-T使用、膜厚10nm）の7層膜〔本発明の実施例に係る膜〕は、100時間浸漬後も全く変化は見られず、優れた耐塩水浸せき性を示した。なお、これら(a)～(b)の膜は、いずれも合金膜の膜厚は同一（膜厚10nm）である。

【0119】

【表1】

	試験 No.	組成	添加元素 量 (原子%)	評価結果					
				高温高湿 試験 (Ag 凝集試験)	シート抵抗 (Ω/□)		可視光 透過率 (%)	塩水浸漬試験	
					Ag凝集試験前	Ag凝集試験後		変色 (黄色化)	剥離
比較例 1	1	純Ag	—	×	12	48	80	×	有
	2	Ag-Bi	0.01	△	12	23	80	△	無
3	0.04		○	13	16	79	○	無	
4	0.12		○	16	16	79	○	無	
5	0.19		○	18	17	78	○	無	
6	1.2		○	20	20	76	○	無	
7	5.1		○	29	30	72	○	無	
8	10.0		○	41	41	43	○	無	
実施例 1	9	Ag-Sb	0.009	△	12	25	80	△	無
	10		0.05	○	12	14	78	○	無
	11		0.11	○	13	13	77	○	無
	12		0.22	○	18	17	76	○	無
	13		1.1	○	23	21	73	○	無
	14		4.9	○	31	33	70	○	無
	15		10.0	○	43	45	45	○	無

【0120】

【表 2】

	試験 No.	組成	添加元素 量 (原子%)	評価結果					
				高温高湿 試験 (Ag 凝集試験)	シート抵抗 (Ω/□)		可視光 透過率 (%)	塩水浸漬試験	
					Ag凝集試験前	Ag凝集試験後		変色 (黄色化)	剥離
比較例1	16	Ag-Nd	1.0	○	13	14	77	×	有
	17	Ag-In	0.40	×	14	35	76	△	無
	18	Ag-Nb	0.92	×	16	38	75	△	有
	19	Ag-Sn	0.88	×	16	42	76	×	有
	20	Ag-Cu	1.0	×	13	36	75	×	無
	21	Ag-Al	0.9	×	16	47	63	×	有
	22	Ag-Zn	1.0	×	20	46	67	×	有

【0121】

【表 3】

	試験 No.	組成	添加元素量 (原子%)		評価結果			
					高温高湿試験 白点発生個数	シート抵抗 ( $\Omega/\square$ )		可視光 透過率 (%)
						Ag凝集試験 前	Ag凝集試験 後	
比較例 2	23	Ag	—	—	98	5	43	79
	24	Ag-Bi	0.19	—	10	16	15	77
実施例 2	25	Ag-Bi-Au	0.19	0.3	8	16	16	77
	26		0.19	0.9	5	16	17	76
	27	Ag-Bi-Cu	0.19	0.4	10	17	20	75
	28		0.19	1.1	4	17	19	73
	29	Ag-Bi-Pd	0.19	0.3	8	16	15	76
	30		0.19	1.5	4	19	19	72
	31	Ag-Sb-Au	0.21	3.0	0	17	16	68
	32		0.21	10.0	0	26	26	53
	33	Ag-Sb-Cu	0.21	2.7	0	19	17	65
	34		0.21	9.7	0	28	30	48

【0122】

【表 4】

試料 番号	ターゲット中と膜中のBi量の測定結果	
	ターゲット組成	膜中のBi量[at%]
1	Ag- 0.01at%Bi	<0.001
2	Ag- 0.20at%Bi	0.011
3	Ag- 7.00at%Bi	1.02
4	Ag-22.9 at%Bi	9.93
5	Ag-40.8 at%Bi	27.2

## 【0123】

## 【発明の効果】

本発明に係る電磁波シールド用Ag合金膜によれば、Agの凝集が生じ難く、ひいては、Agの凝集に起因する導電性の消失による電磁波シールド特性の低下や白点の発生等が起こり難く、かかる点において耐久性を向上させることができる。

## 【0124】

本発明に係る電磁波シールド用Ag合金膜形成体によれば、Agの凝集が生じにくく、ひいては、耐久性を向上させることができる。

## 【0125】

本発明に係る電磁波シールド用Ag合金膜の形成用のAg合金スパッタリングターゲットによれば、上記のように優れた特性を有する電磁波シールド用Ag合金膜を

成膜することができる。

【図面の簡単な説明】

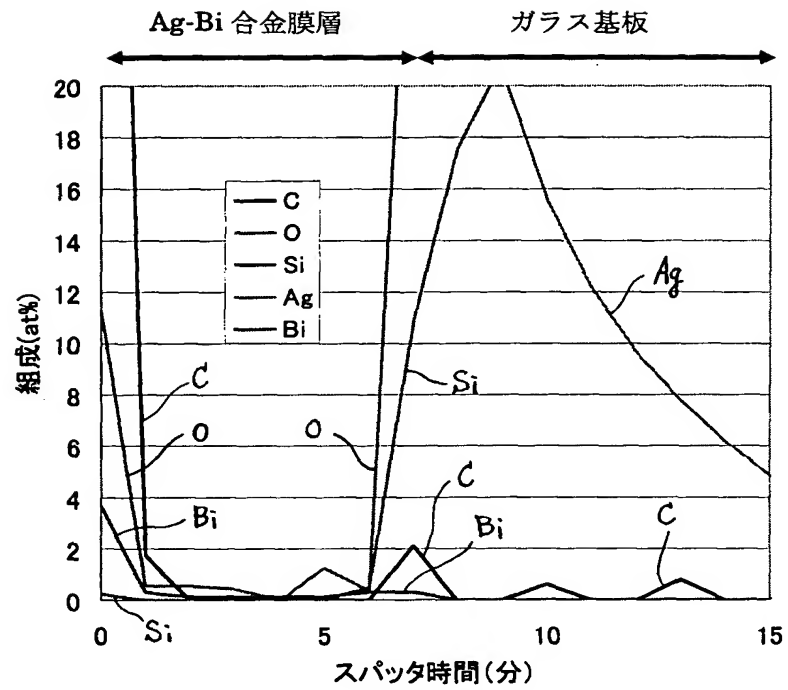
【図 1】 A g - B i 合金膜についての X 線光電子分光法による膜の厚さ方向の組成分析結果であって、X 線光電子分光法でのスパッタ時間と組成との関係を示す図である。

【図 2】 A g - B i 合金膜についての X 線光電子分光法による B i の狭域スペクトル測定結果であって、結合エネルギーと強度との関係を示す図である。

【書類名】

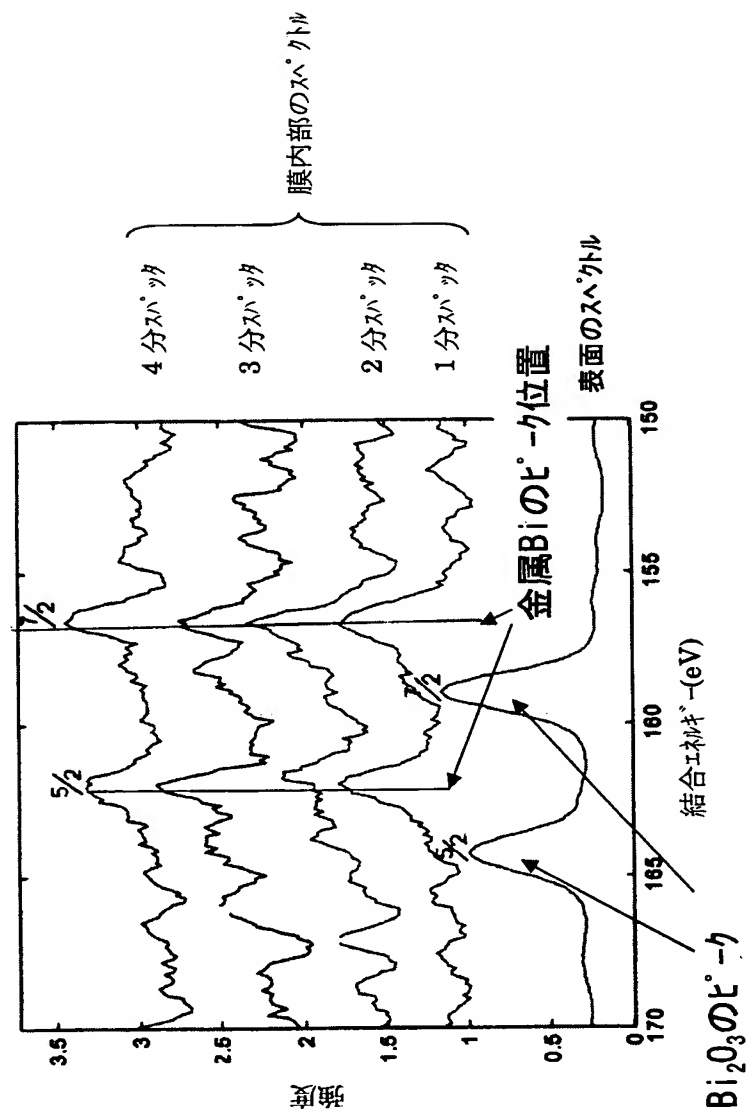
図面

【図 1】





【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 Agの凝集が生じ難く、ひいては優れた耐久性を有する電磁波シールド用Ag合金膜、電磁波シールド用Ag合金膜形成体、及び、このような電磁波シールド用Ag合金膜の形成用のAg合金スパッタリングターゲットを提供する。

【解決手段】 (1) Bi及び／又はSbを合計で0.01～10at% 含有する電磁波シールド用Ag合金膜、(2) これらの元素に加えて、Cu, Au, Pd, Rh, Ru, Ir, Ptの1種以上を0.3at%以上含む電磁波シールド用Ag合金膜、(3) これらのAg合金膜が基体上に形成された形成体、(4) Bi:0.2～23at%、Sb:0.01～10at% の1種以上を含有すると共にBi量及びSb量が下記式〔但し、下記式において、x:Bi量(at%)、[Sb]:Sb量(at%)である〕を満足するAg合金スパッタリングターゲット等。

$$0.01\text{at}\% \leq 0.000502x^3 + 0.00987x^2 + 0.0553x + [\text{Sb}] \leq 10\text{at}\%$$

【選択図】 図1

特願 2003-122314

出願人履歴情報

識別番号

[000001199]

1. 変更年月日

2002年 3月 6日

[変更理由]

住所変更

住 所

兵庫県神戸市中央区脇浜町二丁目10番26号

氏 名

株式会社神戸製鋼所

2. 変更年月日

2003年 4月 22日

[変更理由]

名称変更

住所変更

住 所

兵庫県神戸市中央区脇浜町二丁目10番26号

氏 名

株式会社神戸製鋼所